

Paris 1970

ETUDE D'ALLIAGES CUIVREUX A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE

ET HAUTE CONDUCTIBILITE

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat d'Ingénieur
enregistrée au C.N.R.S. sous le Numéro AO 4763

FARGETTE Bernard

Soutenue le 6 juin 1970 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

devant le jury :

MM. LACOMBE
CIZERON
TALBOT
HERENGUEL



Le rôle de l'écrouissage dans le revenu des alliages cuivre-chrome, cuivre-zirconium et cuivre-étain^(*)

par B. FARGETTE (**), D. WHITWHAM (***) ET O. DINER (****)

Résumé

Le revenu et les recuits progressifs des alliages sursaturés cuivre-chrome (0,8 % Cr), cuivre-zirconium (0,15 % Zr) et cuivre-étain (2 et 6,5 % Sn), ont été étudiés, surtout après une forte déformation préalable par tréfilage.

Si l'effet principal de la déformation (écrouissage) est d'accélérer la précipitation d'une seconde phase, l'interaction mutuelle des atomes de soluté et des défauts réticulaires conduit à des effets particuliers :

— dans l'alliage cuivre-chrome, la recristallisation et la croissance de nouveaux grains, au cours du revenu, s'accompagnent d'une coalescence des précipités de chrome avec perte de cohérence précipités/matrice.

— l'écrouissage fait développer un durcissement structural notable dans l'alliage Cu-0,15 % Zr alors que, sans écrouissage, le durcissement reste faible.

à basses températures (par ex. < 300 °C). Par ailleurs, il apparaît que la déformation à froid entraîne une ségré-

— pour les alliages cuivre-étain un écrouissage élevé permet de s'approcher des états d'équilibre ($\alpha + \epsilon$) gation partielle d'étain qui s'amplifie au début d'un chauffage à 260-300 °C environ. Dans le cas de l'alliage Cu-2 % Sn (solution solide stable au-dessus de 230 °C, d'après le diagramme d'équilibre), cette ségrégation temporaire d'étain disparaît à mesure que la recristallisation progresse.

Pour tous les alliages étudiés, précipitation et adoucissement de la structure écrouie sont simultanés : différents cas sont analysés.

INTRODUCTION

L'application industrielle des alliages à durcissement structural comporte souvent une déformation plastique au cours de la transformation en demi-produits et lors de la mise en forme finale ; de plus, on exploite volontairement les effets cumulés d'écrouissage et de durcis-

sement structural. Dans quel ordre doit-on réaliser déformation et revenu pour bénéficier pleinement de leurs effets, sans trop compliquer la gamme de transformation ?

L'état trempé présente une capacité de déformation plus importante et une résistance à la déformation plus faible que celles des états trempés-durcis ; de plus, un revenu final permet éventuellement de retrouver une

(*) Communication présentée à la réunion de la section de l'Est de la Société Française de Métallurgie, le 2 juin 1970 à Pont-à-Mousson.

(**) Ingénieur au Service des Etudes Métallurgiques.

(***) Chef du Service des Etudes Métallurgiques au Centre de Recherches d'Argenteuil.

(****) Directeur du Centre de Recherches de Tréfinmétaux GP - Argenteuil.

certainne ductilité en même temps qu'une conductibilité électrique utile dans le cas de certains alliages conducteurs de cuivre ou d'aluminium.

La gamme mise en solution/trempe-écrouissage-revenu (TER) est donc très utilisée.

Par contre, comme désavantages éventuels, le revenu final peut entraîner une déformation inacceptable des pièces finies par suite de contraintes internes et, dans tous les cas, doit être ajusté en fonction du degré d'écrouissage intermédiaire pour optimiser les propriétés finales. L'effet accélérateur de l'écrouissage sur la cinétique du revenu est loin d'être négligeable et, comme nous le verrons plus loin, cet effet dépend sensiblement du degré de sursaturation (température de mise en solution/trempe).

Pour l'utilisateur, la solution la plus simple serait de faire la mise en forme définitive sur un produit trempé-revenu, pour éviter un revenu final délicat, mais beaucoup d'alliages n'auraient alors qu'une capacité de déformation très limitée (Etat TR $\rightarrow$ TRE).

Une autre possibilité consiste à réaliser des opérations telles que le pliage, l'emboutissage ou le formage sur un produit livré à l'état trempé-revenu partiel, le revenu final étant réalisé après la dernière mise en forme (Etat TR₁ $\rightarrow$ TR₁ER₂). L'intérêt de cette gamme provient des possibilités de déformation assez larges, combinées à un revenu final plus confortable (fourchettes de température et durée plus larges pour obtenir des caractéristiques données).

De telles gammes de transformation mettent en jeu des phénomènes métallurgiques avec interactions complexes. Parmi ceux-ci, on connaît déjà l'effet d'une addition soluble sur la « prise d'écrouissage » et sur l'inhibition du recuit (ou rétention d'écrouissage) d'un métal de base ; on retrouve ces deux effets pour une solution solide sursaturée. Mais dans ce dernier cas, lors d'un traitement thermique il faut y ajouter une inter-

dépendance complexe entre l'écrouissage et la précipitation qui reste à être précisée pour beaucoup d'alliages binaires et ternaires très utilisés. De plus, la connaissance de ces interactions permettrait éventuellement de combiner, dans un alliage ternaire, les avantages d'une addition en solution solide stable et d'une seconde addition conférant un durcissement structural intense.

Enfin, la déformation de certains alliages à l'état trempé-revenu modifie profondément l'état des fins précipités. Le comportement de ces alliages après un second revenu ultérieur est alors à la fois fonction du stade de précipitation obtenu au cours du premier revenu, et des changements intervenus durant la déformation plastique.

L'objet de cette étude est de clarifier certains des phénomènes observés sur l'alliage industriel cuivre-chrome lors de traitements mécaniques et thermiques. L'effet d'un écrouissage initial sur le phénomène de précipitation sera également examiné sur les alliages cuivre-zirconium, et surtout cuivre-étain.

ALLIAGE CUIVRE-CHROME (0,25-1,2 % Cr)

Gamme TER.

Effet d'un écrouissage intermédiaire sur la cinétique de précipitation.

Pour les alliages cuivre-chrome contenant jusqu'à 1 % Cr, la résistivité électrique est pratiquement une fonction linéaire de la teneur en chrome en solution solide ; la résistivité (ou la conductibilité) électrique fournit donc

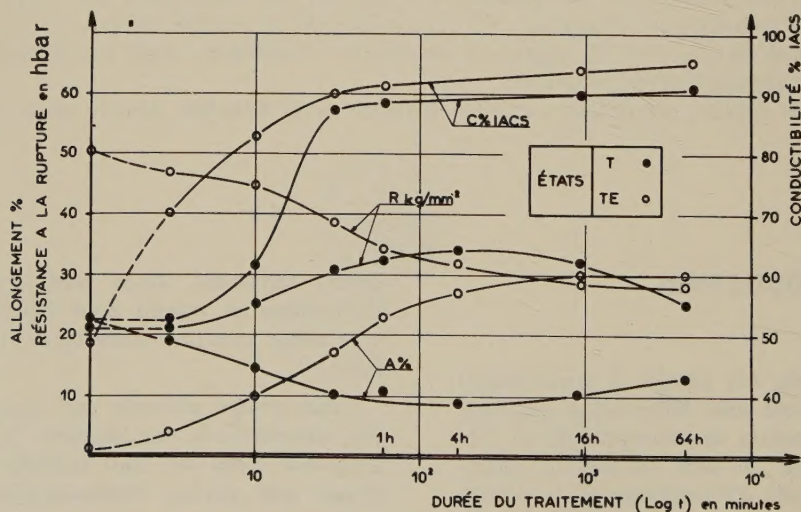


Fig. 1. — Evolution des propriétés mécaniques et de la conductibilité électrique en fonction de la durée de traitement à 475 °C sur bandes minces de cuivre — 0,25 % chrome.

$$(\text{taux de réduction : } \frac{S-s}{S} \times 100 = 98)$$

S = section initiale,
s = section finale.

une mesure commode du chrome en solution, du chrome précipité, et éventuellement, de l'excès de chrome insoluble à la température de mise en solution.

En fabrication industrielle, il est apparu que la conductibilité électrique de l'alliage cuivre-chrome à l'état TER était systématiquement plus élevée que celle de l'état TR pour un revenu donné, par exemple, de 4 h à 450 °C. Nos études en laboratoire ont montré plus précisément que (fig. 1) :

— d'une part, l'augmentation de la conductibilité électrique est surtout plus rapide pour les états TER au début d'un revenu isotherme ;

— d'autre part, la conductibilité des états TER reste supérieure à celle des états TR (pour des revenus comparables), même après la disparition complète de l'écroissage.

En effet, une étude micrographique (optique et surtout électronique) a permis de suivre la précipitation, sinon dans la matrice très écroüe, du moins dans les grains recristallisés de l'alliage trempé et de l'alliage trempé-écroui au cours de sa recristallisation.

Dans ce dernier cas, les premiers précipités à 475 °C ne sont pas décelés au microscope électronique (lames minces) en présence du réseau complexe de dislocations, mais la conductibilité électrique croît rapidement. Après seulement 10 mn à 475 °C, la conductibilité passe de 50 à 70 % IACS, ce qui correspond à une précipitation d'environ 0,15 % Cr ; par ailleurs, la recristallisation intéresse environ 10 % en volume de l'alliage et quelques globules de chrome précipité apparaissent dans les grains recristallisés (fig. 2).

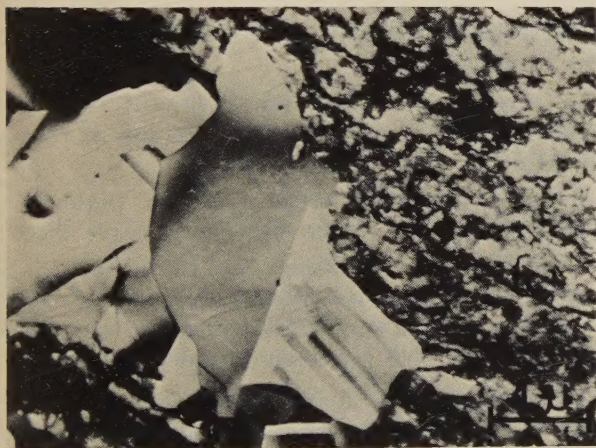


Fig. 2. — Cu-0,25 % Cr. Etat TER. Revenu de 10 mn à 475 °C.

Après 1 h à 475 °C, la recristallisation est presque totale, avec des restes de la matrice ayant subi une restauration en sous-grains (fig. 3). A ce stade, en plus des gros globules de chrome, une fine précipitation secondaire est aussi observée dans les grains recristallisés.

Il nous paraît probable que, comme pour d'autres alliages cuivreux (1), les fins précipités sont cohérents avec la matrice de grains écroüs et qu'ils subissent une coalescence rapide avec perte de cohérence lors du

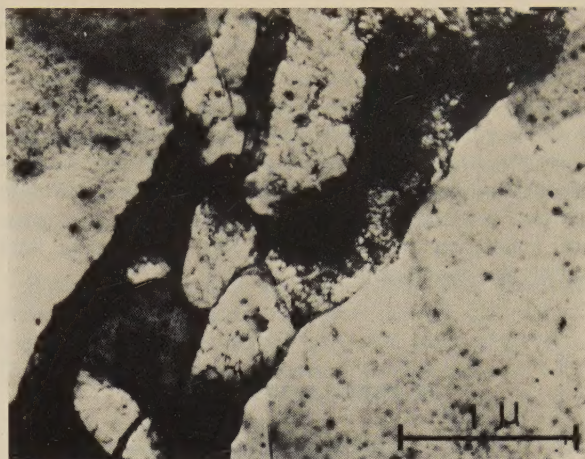


Fig. 3. — Cu-0,25 % Cr. Etat TER. Revenu de 1 h à 475 °C.

passage du front de recristallisation, grâce à une diffusion accélérée dans les joints de grains en mouvement. Un tel mécanisme expliquerait la présence d'alignements de précipités incohérents ayant retenu temporairement les joints de grains ou de macles. Dans ce dernier cas, les crans correspondant à des interfaces partiellement cohérents de macles paraissent être un lieu privilégié pour le « largage » des précipités coalescés.

Il en résulte une structure très hétérogène de précipités incohérents coalescés et de fines particules secondaires (cohérentes ou non), mais même ces dernières disparaissent lors d'un revenu prolongé amenant la croissance préférentielle de certains grains.

Effet d'un écroissage intermédiaire sur les propriétés mécaniques après revenu final.

On pourrait penser qu'une déformation entre trempe et revenu devrait conduire à la superposition du durcissement structural et de l'écroissage. Cependant, lorsque la déformation est suffisamment élevée (par exemple étirage/tréfilage de barres en fils fins), le durcissement structural paraît être totalement masqué par la disparition rapide de l'écroissage par restauration-recristallisation ; seule l'évolution de la conductibilité électrique permet alors de suivre la précipitation du chrome. Ainsi, pour un degré donné de sursaturation en chrome (principalement fonction de la température de mise en solution-trempe), il existe un taux critique de déformation tel que le durcissement structural et la perte simultanée d'écroissage s'équilibrent pour stabiliser la résistance mécanique, du moins pour une durée limitée de revenu. Par exemple, pour une trempe à partir de 980 °C et un revenu à 420 °C, ce taux critique correspond à une réduction de 99 % (tréfilage de 10 à 1 mm).

Bien que le durcissement structural puisse être masqué par l'effet prépondérant de l'adoucissement, l'influence de la précipitation se traduit non seulement par les valeurs élevées de conductibilité obtenues (Etats TER), mais aussi par un allongement supérieur à celui de l'état TR, à résistance mécanique égale (fig. 1).

C'est en comparant les courbes présentant les valeurs associées $A\%$ et R_{hbar} pour les états partiellement recuits d'une solution solide stable et d'un alliage à durcissement structural que ressort le mieux l'influence du durcissement structural sur les caractéristiques mécaniques (fig. 4). On note même que pour un durcissement structural intense ou pour une déformation intermédiaire modeste, la résistance mécanique et l'allongement peuvent augmenter simultanément lors du revenu final (courbe en pointillés).

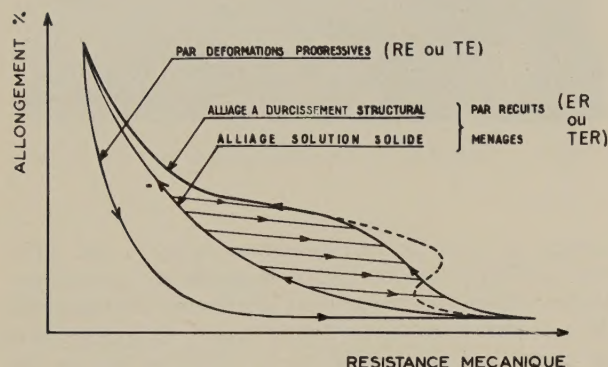


Fig. 4. — Associations « Allongement de rupture / Résistance mécanique » pour des alliages en solution solide et des alliages à durcissement structural :

- par déformations progressives de l'état recuit (ou trempé) ;
- par recuits ou revenus ménagés des états fortement écrouis.

Il est nécessaire de rappeler ici que d'une façon tout à fait générale, la perte d'allongement et l'augmentation de la résistance mécanique sont surtout rapides au début de la déformation à froid ; par contre, le recuit ménagé d'états fortement écrouis ramène, à leurs valeurs initiales, l'allongement relativement plus rapidement que la résistance mécanique. Cette hystérésis entre les deux courbes $A\%$ / R_{hbar} pour le cycle recuit $\rightarrow$ déformation $\rightarrow$ recuit, est maintenant exploitée industriellement dans la fabrication des états 1/8, 1/4 ou 1/2 dur, par recuit ménagé : (ER ou TER).

Gamme TRE (R).

Effet d'un écrouissage final sur les propriétés des états trempés-revenus.

Il a été montré (2, 3) qu'une déformation élevée de certains états TR de l'alliage cuivre au chrome conduisait à une augmentation très importante de la résistivité électrique pouvant aller jusqu'à 100 % ($\Delta\rho_{20}/\rho_{20} \times 100$) dans le cas d'une barre trempée et revenue 4 h à 450 °C, lors d'une réduction de 10 à 0,1 mm (étréfilage/tréfilage). Cet accroissement de résistivité électrique a été attribué à une remise en solution du chrome, résultant d'une subdivision critique des fins précipités par cisaillement.

Effet d'un revenu final.

L'évolution des propriétés mécaniques et électriques au cours d'un second revenu (états $TR_1E \rightarrow TR_1ER_2$) confirme l'hypothèse précédente. La figure 5 présente les valeurs associées $A\%$ / R_{hbar} pour toute une série de fils fins, $d = 0,12$ mm, à l'état TR_1ER_2 — chaque série ayant subi un premier revenu R_1 à 380, 420, 460, 500, 550 ou 600 °C (durée constante 4 h) au diamètre 2 mm

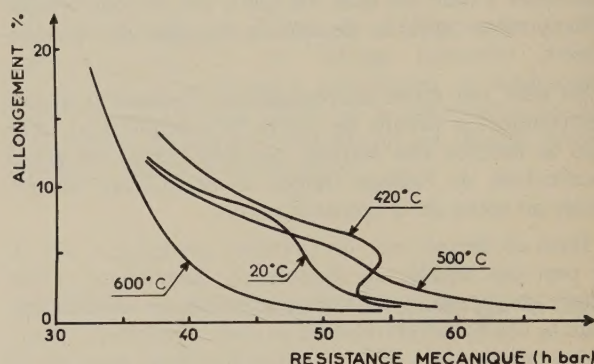


Fig. 5. — Associations « Allongement de rupture / Résistance mécanique » obtenues pour des revenus finals à 400-460 °C en fonction de la température du premier revenu : 20, 420, 500 ou 600 °C (durée 4 h)

E : 99,64 % de réduction par tréfilage de 2 à 0,12 mm.

et une réduction constante de $d = 2,0$ mm à $d = 0,12$ mm. On constate que :

- sans revenu initial (c'est-à-dire $R_1 = 20$ °C), l'alliage présente un durcissement normal lors du revenu final (R_2) ;
- après un premier revenu à 600 °C (surrevenu), l'alliage se comporte comme une solution solide diluée ;
- après un premier revenu à 380, 420 ou 460 °C, la déformation plastique intermédiaire provoque une remise en solution importante et le durcissement structural lors du second revenu est à nouveau marqué.

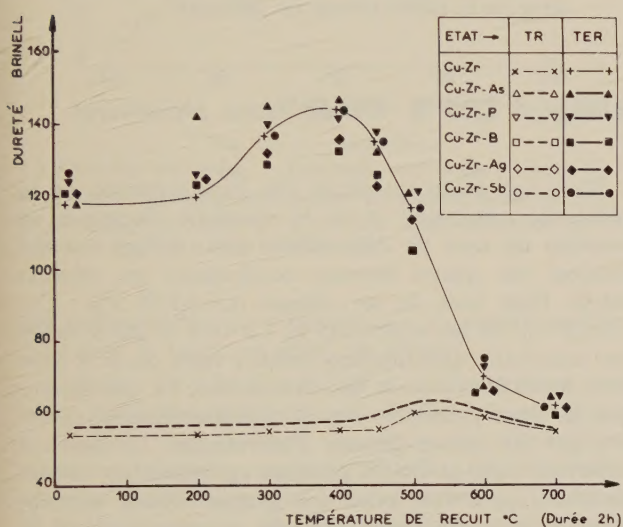
Dans ce dernier cas, il est surprenant de noter que le durcissement final devient même plus important que pour la gamme simple TER (ou $R_1 = 20$ °C) bien que les mesures de résistivité électrique indiquent une teneur en chrome en solution plus faible à l'état $TR_{380-460}E$ qu'à l'état TE. Pour un écrouissage intermédiaire plus faible (tréfilage de 2,0 à 0,4 mm), le durcissement structural l'emporte sur l'adoucissement dans les états TR_1E pour lesquels R_1 varie de 20 à 500 °C.

Par contre, lorsque le premier revenu est fait à 550-600 °C, les propriétés mécaniques ne subissent qu'une baisse assez faible lors du revenu final. Cet effet (4) a été attribué à une dispersion critique du chrome précipité lors du premier revenu, une telle dispersion retardant la recristallisation lors d'un revenu ultérieur.

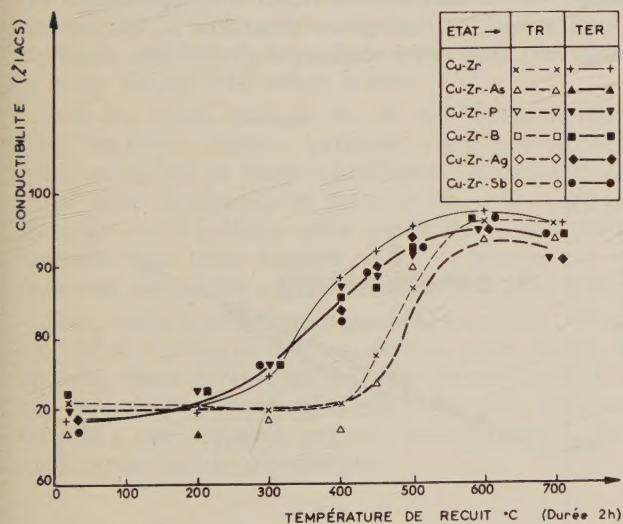
ALLIAGE CUIVRE-ZIRCONIUM (0,15 % Zr)

Effet d'un écrouissage intermédiaire dans la gamme TER.

Le durcissement structural associé à la précipitation (composé Cu_3Zr) est faible; l'effet d'une déformation intermédiaire est d'autant plus évident qu'un durcissement notable se superpose alors à l'écrouissage. La figure 6 a montre cet effet pour l'alliage binaire Cu-



a)



b)

Fig. 6. — Cu-0,15 % Zr et autres alliages Cu-Zr-X. Evolution de la dureté Brinell (a) et de la conductibilité % IACS (b), en fonction de la température de recuit (durée 2 h) sur états

T et TE. ($E : \frac{S-s}{S} \times 100 = 75$).

0,15 % Zr ainsi que pour différents alliages ternaires à base de cuivre-zirconium.

Des mesures de résistivité électrique permettent de suivre aisément la précipitation du zirconium : le revenu de l'alliage trempé fait passer la conductibilité de 70 % à 98 % IACS environ, et cette augmentation se produit beaucoup plus vite (ou à une température plus basse) après une réduction intermédiaire de 75 % (fig. 6 b).

Enfin, pour des taux de déformation plus élevés (fils fins), le durcissement structural devient de nouveau imperceptible et la courbe A % - R hbar tend vers la forme typique d'une solution solide stable.

ALLIAGES CUIVRE-ÉTAIN

(6,5 % et 2 % Sn)

Alliage à 6,5 % étain (sans phosphore).

La précipitation de la phase ϵ dans les cupro-étains à teneur inférieure à 11 % d'étain ne se produit que dans les alliages très écrouis et l'équilibre final n'est obtenu qu'après des durées de maintien plus ou moins longues aux températures considérées (< 350 °C).

C'est à la suite des travaux de Haase et Pawlek (5) sur des échantillons très écrouis (réduction de 93 %) que la limite de solubilité, jusque là estimée à 13 % d'étain

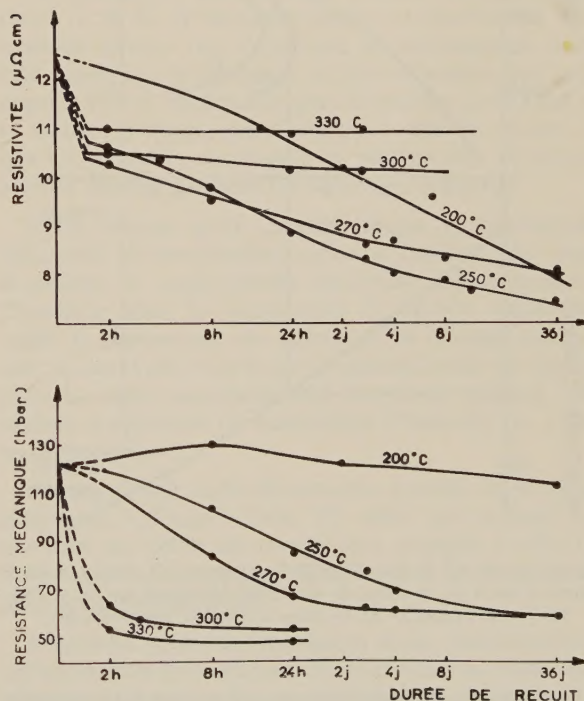


Fig. 7. — Cu-6,5 % Sn. Evolution de la résistivité électrique ρ_{20} et de la résistance mécanique R hbar en fonction de la durée de traitement à 200-330 °C.

quelle que soit la température, a été ramenée à des valeurs inférieures à 1-2 % pour les basses températures.

Ces alliages permettent donc de bien mettre en relief l'effet d'un écrouissage sur la précipitation, bien que le durcissement structural soit ici très faible ou inexistant. La figure 7 présente les valeurs de résistivité électrique et de résistance mécanique mesurées sur des fils très écrouis (> 99 % de réduction) de l'alliage Cu-6,5 % Sn, après des recuits progressifs.

A 330 °C, où tout l'étain reste en solution solide, la perte d'écrouissage est très rapide et la baisse de résistivité après 2 h de traitement est uniquement due à cet effet : la résistivité finale de 11 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ correspond donc à la solution solide recuite (recristallisée).

A 300 °C, l'adoucissement (diminution de R hbar) reste rapide, mais la baisse de résistivité après 2 h de traitement représente non seulement la disparition de l'écrouissage, mais aussi un début de précipitation de l'étain (phase ϵ).

Cependant, c'est à 270 °C et à 250 °C que la précipitation est la plus rapide, devenant notable même avant une perte sensible de résistance mécanique. Enfin, à 200 °C, il se produit un léger durcissement au début du traitement isotherme ; par la suite, la baisse de résistivité est lente et continue mais la contribution de la perte d'écrouissage reste faible dans ce cas.

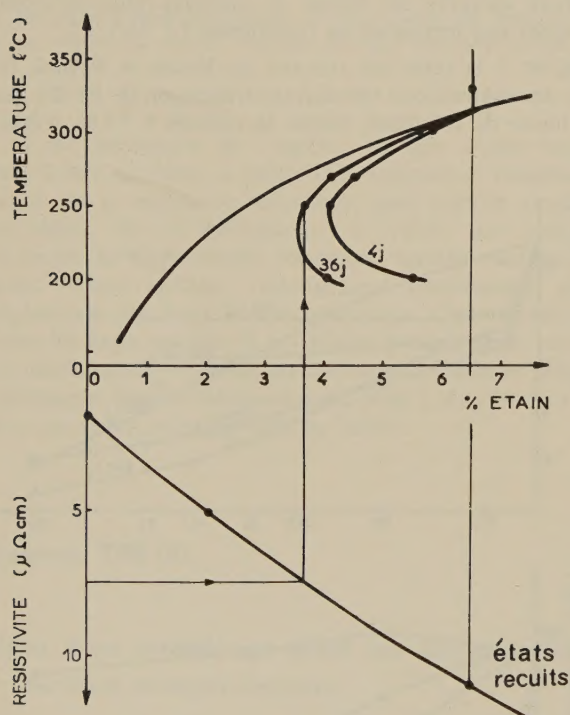


Fig. 8. — Cu-6,5 % Sn. Solubilité apparente de l'étain dans le cuivre, à partir de mesures de résistivité électrique sur fils à l'état fortement écroui (4 et 36 jours à diverses températures).

Les mesures de résistivité électrique ont été exploitées dans la figure 8. La courbe inférieure montre la corrélation « résistivité électrique / teneur en étain soluble » en employant les mesures faites sur le cuivre pur recuit

et les deux alliages à 2,05 % et à 6,5 % Sn recuits en phase α . La partie supérieure de la figure montre :

- d'une part, la limite de solubilité de l'étain en fonction de la température (diagramme d'équilibre (6)),
- d'autre part, les teneurs estimées d'étain soluble dans l'alliage Cu-6,5 % Sn, après des traitements thermiques de 4 et de 36 jours à différentes températures. Les estimations sont faites à partir des mesures de résistivité sur fils, rapprochées de la correspondance lue sur la courbe inférieure (l'effet d'un écrouissage résiduel sur la résistivité ayant par ailleurs été négligé). La matrice de l'alliage est encore sursaturée même après 36 jours de traitement à 200-300 °C ; par ailleurs, la représentation adoptée fait ressortir que la cinétique de précipitation est très lente à 225 °C et au-dessous, par suite de la faible vitesse de diffusion.

Alliage à 2,05 % d'étain (sans phosphore).

Dans une étude antérieure (7), l'augmentation de la résistance mécanique et de la résistivité électrique en fonction du taux de déformation par tréfilage ont été étudiées sur quatre bronzes conducteurs en solution solide. Pour trois de ces alliages (Cu-0,8 % Cd ; Cu-1,0 Cd - 0,1 % Sn et Cu-0,85 % Cd - 0,4 % Sn) il existe une corrélation pratiquement linéaire entre ρ_{20} et R hbar pour les différents taux de déformation, ce qui montre que les deux propriétés sont proportionnellement affectées par les mêmes défauts d'écrouissage. La figure 9 relative à l'alliage Cu-Cd présente également les valeurs associées ρ_{20} /R hbar pour une gamme d'états adoucis, obtenus par le recuit ménagé de fils très écrouis (> 99 % de réduction). Les courbes correspondantes pour les alliages Cu-Cd contenant de l'étain (non représentées ici) montrent que le décalage de propriétés ρ_{20} /R hbar (ou hystérésis) observé en réalisant le cycle « état recuit →

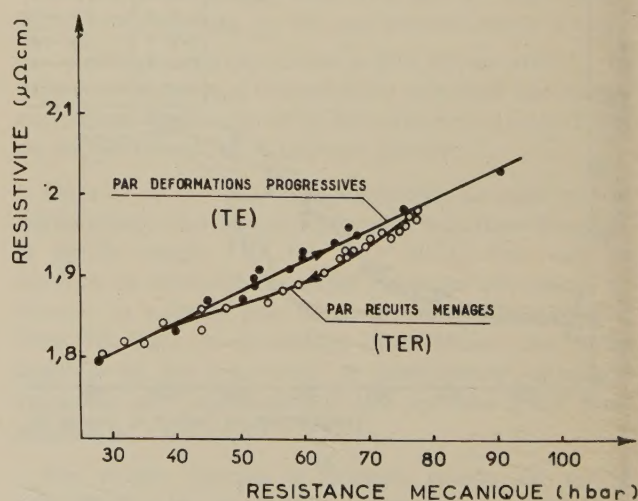


Fig. 9. — Associations « Résistivité électrique / Résistance mécanique » obtenues : a. par déformations progressives ; b. par recuits ménagés.

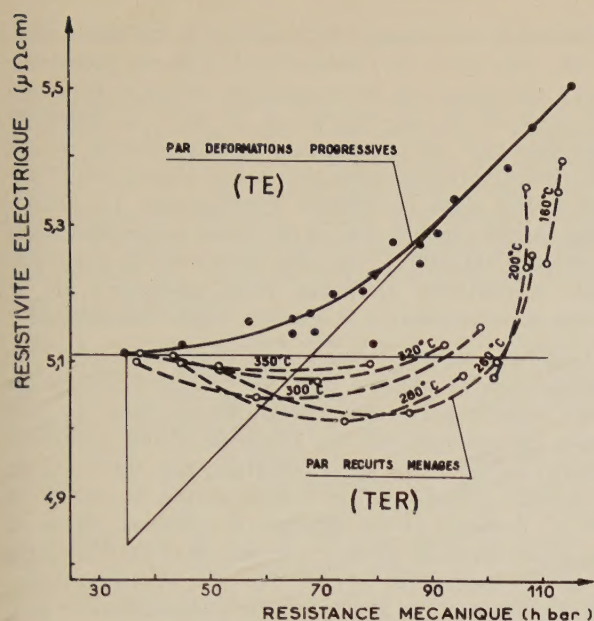


Fig. 10. — Associations

« Résistivité électrique / Résistance mécanique » obtenues :
 a. par déformations progressives de la solution solide recuite ;
 b. par recuits ménagés de la solution solide fortement écrouie
 30 s, 5 mn, 1 et 16 h à 160-350 °C).

état fortement écroui → état recuit », augmente sensiblement avec la teneur en étain des alliages.

L'alliage Cu-2,05 % Sn diffère qualitativement des trois alliages précédents (fig. 10). D'abord, la corrélation ρ_{20}/R n'est linéaire que pour les déformations moyennes et élevées, tandis qu'en début de déformation la résistivité électrique croît anormalement peu. Ce défaut de linéarité pourrait être dû à une ségrégation d'étain dans les défauts d'écroissage au début de la déformation (8). D'après cette hypothèse, on peut estimer l'étain ségrégué à 0,15 % environ selon le retard pris par la courbe ρ_{20}/R hbar. (Valeur obtenue par extrapolation de la droite jusqu'à l'état recuit, R hbar = 35).

Lors des recuits ménagés des fils très écrouis, la résistivité électrique diminue fortement avant que la résistance mécanique ne baisse notablement ; la valeur de ρ_{20} passe même au-dessous de $5,11 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, mesure caractéristique de la solution solide recristallisée, pour enfin remonter vers cette dernière valeur à mesure que la résistance mécanique s'approche de celle de l'état recuit.

Ainsi, même à des températures pour lesquelles l'alliage Cu-2,05 % Sn devrait être en solution solide stable, la première chute de résistivité doit être attribuée surtout à une ségrégation d'étain, tandis que la remontée finale est associée à une remise en solution, accompagnant la disparition des défauts d'écroissage.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Lors de la recristallisation d'un métal pur ou d'une solution solide stable, les processus de germination et de

croissance des nouveaux grains sont tous deux accélérés par une augmentation de la déformation préalable. Cependant, après une déformation donnée, la structure et les propriétés mécaniques correspondantes semblent évoluer par de mêmes étapes lors de chauffages ultérieurs, au moins dans un large intervalle de température (mais, bien entendu, avec des cinétiques différentes).

Par contre, la situation est plus complexe pour les alliages à précipitation car un écroissage intermédiaire entre trempe et revenu peut conduire à une recristallisation avant, pendant ou, même, après la précipitation.

Dans le cas des alliages étudiés : Cu-0,25 à 1,2 % Cr, Cu-0,15 % Zr et Cu-Sn (6,5 et 2,05 %), le comportement est intermédiaire. Les deux mécanismes de restauration/recristallisation et de ségrégation/précipitation sont à peu près simultanés, bien que l'adoucissement et le durcissement structural correspondants ne soient pas simplement additifs.

● Pour les alliages Cu-0,25 à 1,2 % Cr, l'amplitude du durcissement structural ($T \rightarrow TR$) est comparable à l'effet de l'écroissage ($T \rightarrow TE$). La complexité de l'interaction précipitation/élimination des défauts réticulaires ressort d'une comparaison du revenu des états T et TE.

L'alliage trempé subit un durcissement structural classique lors d'un revenu isotherme : la résistance mécanique croît, atteint une valeur maximale, puis diminue lentement par suite d'une coalescence des précipités de chrome (survenu). Simultanément, l'allongement de rupture de l'alliage évolue en sens inverse, tandis que la conductibilité électrique croît asymptotiquement vers une valeur limite correspondant à la solubilité d'équilibre du chrome à la température de revenu.

Des précipités nombreux de chrome (de taille inférieure à 50 Å) deviennent visibles au microscope électronique lorsque l'on s'approche du durcissement maximal, tandis que le survenu est atteint lorsque leur taille dépasse 150 Å. Soulignons que la structure granulaire de la matrice n'évolue guère pendant toutes ces étapes, et que les précipités de chrome ne perdent leur cohérence avec la matrice qu'après un survenu poussé.

Enfin, comme pour certains alliages à durcissement structural, le durcissement maximal survient peu avant d'atteindre la conductibilité maximale correspondant à l'équilibre pour la température de revenu considérée. Ainsi, la coalescence des précipités de chrome coïncide avec le survenu, tandis que la quantité totale de chrome précipité reste essentiellement constante pendant cette période (conditions de maturation d'Ostwald ou « Ostwald ripening »).

Après une très forte déformation à froid (≥ 99 % de réduction), l'alliage à l'état TE subit une certaine restauration au début du revenu (par exemple à 450 °C), mais celle-ci s'accompagne d'une amorce de précipitation dans les grains déformés.

D'ailleurs, après cet écroissage élevé, l'adoucissement prédomine sur le durcissement structural pour toute température de revenu. En second stade, la croissance de nouveaux grains entraîne la coalescence des précipités fins préalablement formés dans la matrice déformée, avec perte simultanée de leur cohérence. Par la suite, on

distingue de fins précipités supplémentaires dans les zones recristallisées et, lorsque celles-ci intéressent la totalité de l'échantillon, la structure finale est devenue hétérogène par suite des variations non seulement de la taille des précipités, mais aussi des grains eux-mêmes.

Il est important de noter que la conductibilité électrique des états TER reste supérieure à celle des états TR correspondants (revenus égaux), même après la perte totale de tout écrouissage. L'explication réside probablement dans une perte de cohérence plus avancée des précipités de chrome dans le cas des états TER. En effet, on sait que le champ de contraintes autour de particules cohérentes devrait accroître la résistivité électrique et que, de plus, la solubilité des particules cohérentes tend à être supérieure à celle des particules incohérentes.

Dans le cas de précipités cohérents, la déformation par glissement ou cisaillement de la matrice implique un sectionnement des précipités dont les plus fins devraient se redissoudre dans le cuivre, même à la température ordinaire, lorsque leur taille passe au-dessous d'une valeur critique. Cette hypothèse a été invoquée pour expliquer l'augmentation très importante de la résistivité électrique (jusqu'à 100 %) de l'alliage cuivre-chrome, lors de la déformation de certains états TR (3). Elle est étayée par la prise d'écrouissage moins rapide de ces états TR par rapport à celle de la solution solide trempée mais, aussi, par une certaine réactivation du durcissement structural lors d'un second revenu ($TR_1E \rightarrow TR_1ER_2$).

Rappelons, enfin, que certaines dispersions de chrome constituées de précipités de taille supérieure et suffisamment rapprochés, non seulement résistent à cette remise en solution par déformations croissantes mais, de plus, confèrent une stabilité notable à l'état écroui grâce à une inhibition prononcée de la recristallisation lors d'un recuit final.

● Dans le cas de l'alliage Cu-0,15 Zr, un écrouissage intermédiaire entre trempe et revenu — à condition que celui-ci ne soit pas trop élevé (< 90 % de réduction) — a pour principal intérêt de développer un durcissement structural sensible dans cet alliage qui n'en montre guère après simple revenu (Etats TR).

Certes, le durcissement structural devient de nouveau négligeable après un fort écrouissage intermédiaire car la cinétique de la restauration/recristallisation prédomine alors sur le durcissement structural. La cause du durcissement structural après des déformations moyennes (≈ 75 % de réduction) n'a pas été plus approfondie mais on peut penser qu'une précipitation est alors favorisée dans les fautes d'empilement (9).

● Enfin, les résultats sur les alliages Cu-Sn sont particulièrement intéressants car, dans ce système, la précipitation de la phase ϵ n'est possible qu'à basse température (au-dessous de 230°C , dans le cas de l'alliage Cu-2 % Sn) et celle-ci ne confère guère de durcissement structural.

Sur cet alliage Cu-2 % Sn, une première ségrégation se produirait lors de la déformation à froid de la solution solide qui, d'ailleurs, est métastable à la température ordinaire. Alors que pour le cuivre pur et l'alliage Cu-1 % Cd, une déformation croissante fait augmenter pa-

rallement la résistance mécanique et la résistivité électrique, dans le cas de l'alliage Cu-2 % Sn ces caractéristiques n'évoluent de façon parallèle qu'après réduction d'environ 98 % ; au-dessous de ce seuil, la résistivité électrique croît anormalement peu. Kropschot et al. (8) ont attribué un effet semblable à une ségrégation d'atomes d'étain dans les défauts d'écrouissage. Le phénomène paraît amplifié lors d'un recuit subséquent dans l'intervalle 160 - 300°C car, sans perte notable d'écrouissage, la résistivité électrique passe au-dessous de la valeur correspondant à la solution solide recristallisée.

Comme le montre le diagramme d'équilibre Cu-Sn, une précipitation de phase ϵ dans les défauts d'écrouissage serait possible pour les températures de recuit les plus basses (par exemple 160°C). D'ailleurs, de tels précipités seraient stables même après recristallisation ultérieure de la matrice appauvrie. Par contre, même au-dessus de 230°C , il semble qu'une ségrégation d'atomes d'étain ou une précipitation de phase ϵ continue de se produire dans la matrice encore très écrouie. Cet effet inattendu disparaît progressivement à mesure que l'adoucissement progresse : la résistance mécanique tend vers la valeur correspondant à la solution solide recuite et, simultanément, la résistivité électrique *croît sensiblement*. La précipitation n'est donc que transitoire dans l'alliage écroui, chauffé à 260 - 300°C .

Dans le cas de l'alliage Cu-6,5 % Sn, la précipitation est permanente en-dessous de 320°C , puisque l'alliage à l'état d'équilibre est alors biphasé ($\alpha + \epsilon$).

Bien qu'il se produise un léger durcissement (apparemment sans intérêt pratique) de l'alliage fortement écroui lors d'un revenu à 200°C , l'intérêt d'un écrouissage paraît être de pouvoir s'approcher beaucoup plus *rapidement* de l'état d'équilibre. L'exploitation de recuits sur des fils fins très écrouis obtenus par tréfilage devrait d'ailleurs permettre d'atteindre beaucoup plus sûrement la limite de solubilité vraie à basse température pour un grand nombre de systèmes binaires ou même ternaires.

● Comme pour une solution solide stable, les atomes étrangers d'une solution solide sursaturée augmentent la température d'adoucissement de l'état écroui. L'adoucissement (par recristallisation) peut avoir lieu avant même que toute précipitation ne commence dans la structure écrouie. La recristallisation peut d'ailleurs entraîner alors la précipitation suivant le processus préconisé par Friedel (10). Cependant, celle-ci n'est pas obligatoirement suivie par la précipitation : Phillips (11) a en effet montré qu'un alliage cuivre-3 % cobalt ayant subi une réduction de 95 % recristallise dès 300°C alors que la précipitation n'a lieu que vers 600 - 650°C . Notons que dans ce cas la taille des atomes de cuivre et de cobalt étant très peu différente (≈ 2 %), la vitesse de diffusion du cobalt dans le cuivre est lente et l'interaction atomes de cobalt/dislocations est faible.

Généralement, la précipitation d'une seconde phase s'amorce avant la recristallisation, et même avant que la restauration soit très avancée : elle se produit alors préférentiellement dans les défauts réticulaires (dislocations, fautes d'empilement, etc.). Le drainage des atomes de soluté et la germination des précipités sont en effet favorisés par les dislocations. C'est le cas des alliages

cuivre-étain dans lesquels l'énergie d'interaction atome d'étain - dislocation est très forte.

La précipitation appauvrit la solution solide en atomes de soluté et favorise donc la recristallisation ultérieure. Par contre, les précipités en nombre et en taille suffisants peuvent induire l'effet inverse sous forme d'une dispersion critique. Cependant, aucun des alliages étudiés (Cu-Cr, Cu-Zr et Cu-Sn) ne conduit à une telle dispersion efficace, du moins par la gamme TER, car le premier effet prédomine.

Enfin, d'autres alliages tels que le cuivre-béryllium recristallisent à une température supérieure à la température de précipitation. Par ailleurs, dans certains alliages complexes (par exemple Cu - 22 % Ni - 7 % Fe - 1,2 % Cr - 1 % Ti - 1 % Al à une haute température de recristallisation ($\approx 900^\circ\text{C}$), une précipitation importante peut se produire dans la structure écrouie : la résistance mécanique croît de 104 à 139 hbar après un revenu de 550°C sur des tôles trempées, même après réduction de 95 %. Dans ce cas, il est probable que certains solutés (Ni) inhibent fortement l'adoucissement alors que d'autres (Cr, Fe, Ti et Al) contribuent au durcissement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T. HAKKARAINEN. — Final Report of International Copper Research Association Inc., Research Project n° 130.
- (2) B. FARGETTE, D. WHITWHAM et O. DINER. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, **269** (1969), 1169-1172.
- (3) B. FARGETTE, D. WHITWHAM et O. DINER. — L'influence de la déformation à froid (20°C) sur les propriétés électriques et mécaniques d'alliages cuivreux à durcissement structural. *Rev. Met.*, **68**, n° 9 (septembre 1971), 551-562.
- (4) P. PRIESTER, B. FARGETTE, D. WHITWHAM et J. HERENGUEL. — Propriétés conférées par la structure du type dispersoïde dans l'alliage Cu-0,8 % Cr précipité par revenu. Communication aux Journées d'Automne 1970 de la S.F.M. (à paraître).
- (5) C. HAASE et F. PAWLEK. — *Z. F. Mkde*, **23** (1936), 73-80.
- (6) M. HANSEN et K. ANDERKO. — *Constitution of Binary Alloys* Mac Graw Hill, 1958.
- (7) B. FARGETTE, D. WHITWHAM et O. DINER. — *Rev. Met.*, **65**, n° 10 (1968), 679-690.
- (8) R. H. KROPSCHOT, M. BARBER et F. S. BLATT. — *Phys. Rev.*, **2**, n° 3 (1959), 91-93.
- (9) B. LYNCH. — Thèse, Université d'Aston - Birmingham, 1968.
- (10) J. FRIEDEL. — 4^e Colloque de Métallurgie « Propriétés des Joints de Grains », Saclay, 27-28 juin 1960. P.U.F. 1961.
- (11) V. A. PHILLIPS. — *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 1302-1311.

